

**(54) CATALYST FOR ISOMERIZING AROMATIC HYDROCARBON OF CARBON NUMBER EIGHT AND ITS MANUFACTURE**

- (11) 61-74647 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-196339 (22) 19.9.1984  
 (71) TOA NENRYO KOGYO K.K. (72) TSUGIO MAEJIMA(4)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. B01J29/06, C07C5/27, C07C15/067

**PURPOSE:** To obtain a catalyst excellent in the isomerizing action of aromatic hydrocarbons of carbon number 8 by subjecting a pellet-type, an odd-type or a hollow-type molded body which consists of crystalline aluminosilicate and a binder to the hydrothermal reaction treatment.

**CONSTITUTION:** A pellet-type, an odd-type or a hollow-type molded body which consists of crystalline aluminosilicate and a binder is subjected to the hydrothermal reaction treatment and the binder is crystallized into the crystal of crystalline aluminosilicate to obtain the binderless zeolite. The binderless zeolite is treated with a treatment soln. contg. ammonium ion to introduce ammonium ion thereinto. Thereafter the cation of metal excepting alkali metal is introduced by using the treatment soln. contg. cation of metallic compd. excepting alkali metal.

**(54) MANUFACTURE OF CATALYST**

- (11) 61-74648 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-197539 (22) 19.9.1984  
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) YUKO FUJITA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. B01J31/08//C07B35/02, C07B35/04, C07C46/00, C07C50/04

**PURPOSE:** To obtain an internal short-circuit cell type catalyst by forming a mixture of a soln. of an ion-exchange resin, using two kinds of specified electron-conductive powder and a perfluorocarbon resin as the base body, and a suspension of a fluoro-resin in water.

**CONSTITUTION:** A soln. (A) of an ion-exchange resin, using electron-conductive powder effective in electrolytically reducing an oxidized body, electron-conductive powder effective in electrolytically oxidizing a reduced body, and a fluorocarbon resin as the base body, in an org. solvent or in a mixture of an org. solvent and water is prepared. Besides, a suspension of a fluoro-resin in water or in an org. solvent is prepared, and mixed with said soln. in a mixed solvent. Then the solvent is volatilized to manufacture an internal short-circuit cell type catalyst. Metals, carbon, or metals deposited on carbon are preferably used as said powdery metal showing electron conductivity and catalytic activity.

**(54) MANUFACTURE OF CATALYST**

- (11) 61-74649 (A) (43) 16.4.1986 (19) JP  
 (21) Appl. No. 59-197540 (22) 19.9.1984  
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) YUKO FUJITA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. B01J31/08//C07B35/02, C07B35/04, C07C46/00, C07C50/04

**PURPOSE:** To obtain the titled internal short-circuit cell type catalyst by dispersing finely and depositing a specified ion-exchange resin on both electrolytic reduction catalyst powder and electrolytic oxidation catalyst powder, and binding the materials with use of a fluoro-resin binder.

**CONSTITUTION:** Electron-conductive electrolytic reduction catalyst powder effective in electrolytically reducing an oxidized body and electron-conductive electrolytic oxidation catalyst powder effective in electrolytically oxidizing a reduced body are impregnated with a soln. of an ion-exchange resin using a fluorocarbon resin as the base body in an org. solvent or in a mixture of an org. solvent and water. Then the ion-exchange resin using a perfluorocarbon resin as the base material is finely dispersed and deposited on both said electrolytic reduction catalyst powder and electrolytic oxidation catalyst powder by volatilizing the solvent. Then the materials are further bound by a fluoro-resin binder to manufacture the internal short-circuit cell type catalyst.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-74647

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月16日

B 01 J 29/06  
C 07 C 5/27  
15/067

7059-4G  
8217-4H  
8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全 20 頁)

⑮ 発明の名称 炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒及び、その製造方法

⑯ 特 願 昭59-196339

⑰ 出 願 昭59(1984)9月19日

⑱ 発 明 者 前 島 次 男 埼玉県入間郡鶴ヶ島町大字脚折1428番地の34  
⑱ 発 明 者 橋 本 幸 雄 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5  
⑱ 発 明 者 多 賀 谷 宜 秋 川越市大字笠幡2735番地の4  
⑱ 発 明 者 桜 田 智 浦和市大字大牧1502番地の5  
⑱ 発 明 者 岡 野 奈 津 子 朝霞市本町2丁目5番14号  
⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒及び、その製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 結晶性アルミノ珪酸塩及びバインダーからなるペレット型、異形型または中空型の成型体を水熱反応処理することにより、バインダーを結晶性アルミノ珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトであって、①該バインダーレスゼオライトが有する2次細孔が、水銀圧入法により求めた細孔半径が75~75,000Åの範囲であって、平均細孔半径が1000~15,000Åの範囲にあり、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれ、細孔容積が0.2~1.0cc/gであり、且つ②バインダーレスゼオライトの結晶性アルミノ珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部がアルカリ金属以外の陽イオンによって置換されていることを特徴とする、炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化

用触媒。

2) 平均細孔半径が1,100~10,000Åの範囲にあり、細孔容積が0.25~0.9cc/gであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

3) 平均細孔半径が1,200~8,000Åの範囲にあり、細孔容積が0.3~0.8cc/gであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

4) 結晶性アルミノ珪酸塩が、少なくとも下記の格子面間隔d(Å)を有する粉末X線回折図形を示すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素数 8 芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

格子面間隔 d (Å) 相対強度 (I/I<sub>0</sub>)

11.2 ± 0.2

強

10.1 ± 0.2

強

7.5 ± 0.15

弱

6.03 ± 0.1

中強

4.26 ± 0.07

中強

3. 86 ± 0. 05	最強
3. 82 ± 0. 05	強
3. 76 ± 0. 05	強
3. 72 ± 0. 05	強
3. 64 ± 0. 05	強

5) 結晶性アルミノ珪酸塩がモルデナイトの粉末X線回折図形を示すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

6) アリカリ金属以外の陽イオンが、元素及び元素周期律表の第Ⅵ族金属から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

7) 元素周期律表の第Ⅵ族金属が、ニッケル、パラジウム及び白金の何れかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒。

8) 結晶性アルミノ珪酸塩及びバインダーからなるベレット型、異形型または中空型の成型体を水

熱反応処理することにより、該バインダーを結晶性アルミノ珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトの結晶性アルミノ珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部を、アルカリ金属以外の陽イオンにより交換するためのイオン交換方法であって、該イオン交換処理が、①アンモニウムイオンを含有する処理液を使用して該アンモニウムイオンを導入する工程と②アリカリ金属以外の金属化合物の陽イオンを含有する処理液を使用することによりアルカリ金属以外の金属の陽イオンを導入する工程とを包含することとを特徴とする、バインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

9) イオン交換処理が、アンモニウムイオンを導入する処理がなされた後に、アルカリ金属以外の金属の陽イオンを導入する処理がなされることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

10) イオン交換処理が、アルカリ金属以外の金

3

属の陽イオンで交換するためのイオン交換処理がなされ、次いでアンモニウムイオンを導入するためのイオン交換処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

11) アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属化合物が共存する溶液を用いて、アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンで同時にイオン交換することを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

12) アルカリ金属以外の金属化合物の陽イオンを含有する処理液が、パラジウム及び白金のアンミン錯イオンの少なくとも1つを含有することを特徴とする、特許請求の範囲第8項乃至第11項に記載のバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換する方法。

13) 結晶性アルミノ珪酸塩及びバインダーから

4

なるベレット型、異形型または中空型の成型体を水熱反応処理することにより、該バインダーを結晶性アルミノ珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトの結晶性アルミノ珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部を、アンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の陽イオンにより交換したバインダーレスゼオライトを製造する方法において、アンモニウムイオン及び/又はアルカリ金属以外の金属の陽イオンによるイオン交換がなされた後に、次いで焼成することとを特徴とするアンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンでイオン交換されたバインダーレスゼオライトの製造方法。

14) 焼成をスチームの存在下で行うことを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載のアンモニウムイオン及びアルカリ金属以外の金属の陽イオンでイオン交換されたバインダーレスゼオライトの製造方法。

5

6

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は芳香族炭化水素類の異性化用触媒及びそれを製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は炭素数8の芳香族炭化水素類の異性化に適したバインダーレスゼオライト触媒及びその製造方法に関する。

## (従来の技術)

結晶性アルミノ珪酸塩は、一般に結晶性ゼオライトとして知られ、天然産及び合成品共にその結晶構造は、珪素(Si)を中心として形成される4個の酸素原子が頂点に配位した $SiO_4$ 四面体と、珪素の代わりにアルミニウム(Al)が置換した $AlO_4$ 四面体の三次元骨格を基本とした構造を有する、アルミノ珪酸塩水和物である。

$SiO_4$ 四面体と $AlO_4$ 四面体は、4、5、6、8、10又は12個連結して形成される4員環、5員環、6員環、8員環、10員環又は12員環と、これらの4、5、6、8、10及び12員環が各々重なった二重環が基本単位となり、これらが連結して結晶性アルミノ珪酸塩の骨格構造

が決定されることは知られている。

これらの連結方式により決定される骨格構造の内部には、特定の空洞が存在し、空洞構造の入口は、6、8、10、及び12員環からなる開孔部を形成している。形成された開孔部は、孔径が均一であり、特定の大きさ以下の分子のみを吸着し、大きな分子は空洞内に入れないために吸着されない。このような結晶性アルミノ珪酸塩は、その作用から「分子篩」として知られており、種々の化学プロセスにおいて、吸着剤、化学反応用の触媒或いは触媒担体として利用されている。

近年においては、上記分子篩的な作用と触媒作用とを組み合わせた使用法が化学反応の各分野で勢力的に研究されている。これは所謂分子形状選択性反応触媒と呼ばれているもので、S. M. Csicseryが機能面から分類しているように、(1)反応物が特定のものしか活性点に近づくことが出来ないもの、(2)活性点において反応した後、特定の形をしたものしか反応の場から離脱出来ないもの、(3)2分子反応において個

7

々の分子は自由に反応の場に入出入りすることは出来るものの、遷移状態が大きすぎるために反応することが出来ないものの3種類が存在する

("Zeolite Chemistry and Catalysis" ACS Monograph 171, ACS, Washington D.C. 1976年、680頁)。

このような分類は、結晶性アルミノ珪酸塩の空洞内部での触媒反応についてのみ考慮してなされたものである。即ち結晶外表面或いは外表面近傍の活性点上での接触反応は、上記触媒作用と異なり、活性化エネルギーの小さい反応からあらゆる反応が自由に起こるために、反応の選択性を低下させることになる。

そこでこのような結晶外表面或いはその近傍での非選択的の反応を抑制するために、結晶外表面に化合物を被覆させることにより活性点を埋没せしめる方法や、別の固体酸性度又はアルカリ性を示すもので活性点の固体酸性度を制御する方法が考えられ、シリコン化合物類、リン化合物類或いはマグネシウム化合物類等の添加が提案されている。

8

一方結晶の大きさを制御することにより、結晶内の分子形状選択性を有する活性点の数と結晶外表面又はその近傍の形状選択性を有しない活性点の数の割合を制御する方法も知られている。例えば結晶を大きくすると、結晶内の活性点の割合は相対的に増加し形状選択性は高くなる。しかしながらこの方法によれば、反応物の活性点への接近及び又は接触が相対的に制限される結果全体としての反応活性が低くなる。又、逆に結晶を小さくすると、結晶外表面又はその近傍の活性点の割合が相対的に増加する結果形状選択性は低下するものの、反応物の活性点への接近及び又は接触の機会が相対的に増加するため、反応活性は高くなる。

結晶性アルミノ珪酸塩の $AlO_4$ 四面体の電荷は、結晶内に陽イオンを保持することにより平衡が保たれている。そしてこれら陽イオンは、種々の方法によりイオン交換されて、水素型或いは金属イオン交換型となって、固体酸触媒として機能することはよく知られた理論である。

天然の結晶性アルミノ珪酸塩では、その陽イオ

9

10

ンは元素周期律表第Ⅰ族又は同表第Ⅱ族の金属陽イオンであるが、近年においては、例えばテトラアルキルアンモニウムイオンの如き有機陽イオンを含有する合成結晶性アルミノ珪酸塩も知られている。

更に近年においては、実質的に無機反応材料のみからなる水性反応混合物から、結晶性アルミノ珪酸塩を製造する方法が開示されている（特開昭58-45111号）。

それは酸化物のモル比で表示して、 $0.8 \sim 1.5 M_2 / n O \cdot A_2 O_3 \cdot 10 \sim 100 SiO_2 \cdot 2 H_2 O$ （ここでMは、金属陽イオンであり、nは、その金属陽イオンの原子価であり、Zは、 $0 \sim 40$ である。）の化学組成を有し、且つ、少なくとも次表に表わした格子面間隔、即ち、d-距離を示す粉末X線回折図形を有する結晶性アルミノ珪酸塩に関するものである。

格子面間隔 d (Å)	相対強度 (I/I <sub>0</sub> )
11.2 ± 0.2	S.

10.1 ± 0.2	S.
7.5 ± 0.15	W.
6.03 ± 0.1	M.
4.26 ± 0.07	M.
3.86 ± 0.05	V. S.
3.82 ± 0.05	S.
3.76 ± 0.05	S.
3.72 ± 0.05	S.
3.64 ± 0.05	S.

上記の如き、X線回折図形により特徴づけられる結晶構造を有するアルミノ珪酸塩は、TSZと命名されている。

上表の相対強度において「V. S.」は最強、「S.」は強、「M.」は中強、「W.」は弱、「V. W.」は非常に弱いことを示す。

又、常法とは別の粉末X線回折分析による、とりわけ精度の高い $2\theta$ （ $\theta$ はブラッグ角）の測定結果の解析から、該発明による結晶性アルミノ珪酸塩（TSZ）は結晶学的に単斜晶系に属すると結論されている。実質的に無機反応材料のみから

11

なる水性反応混合物からTSZを製造する場合、水性反応混合物中の $SiO_2 / A_2 O_3$ 比及び $N_2 O / SiO_2$ 比を制御することにより、結晶粒子径を制御することも可能である（特開昭58-30797号、同58-46684号）。

一方、ゼオライト触媒を工業的に使用する場合、例えば気体及び液体供給原料の固定床或いは接触分解のような流動床操作に使用される場合には、ある種の形状を付与した粒子、例えばペレット型粒子、小球形粒子で供給する。一般に、成型粒子の強度は構成する粒子の大きさ、充填構造、粒子の配位数、粒子の形状等によって変化し、更に形成された細孔容積や細孔半径により変化する。特に、成型ゼオライト触媒は色々な形状を有する結晶粒子の集合体で、細孔構造は所謂二元細孔構造で結晶粒子そのものが持つマイクロ孔と結晶粒子間に形成されるマクロ孔とで構成される。しかし、このような結晶粒子同志では通常の場合、殆ど結合力を有せず、なんらかのバインダーを用いて成型し、ペレットの強度を付与している。この場合、

12

気相反応は一般に大きな空間速度で行われ、又、重質油の液相反応では触媒表面からの拡散が限定されるために、殆ど触媒粒子の外表面のみが利用される（米国特許第3,966,644号においてこの拡散限度は約1/120インチであることが示されている）ことから、活性を有するゼオライト触媒表面の面積をできるだけ大きくすることが望まれる。このような従来の要求は、実質的に結晶性アルミノ珪酸塩のみからなるバインダーレスゼオライト（特開昭58-39721号）によって解決することができる。

又、従来から触媒を用いた芳香族類の異性化反応については広く知られているが、p-或いはo-キシレンの工業的重要性が高いために、特にC8芳香族類の異性化反応について、多くの改良方法が開発されてきた。

#### 《発明が解決しようとする問題点》

一般に、素原料中に含まれるエチルベンゼンが、p-及びm-キシレンとその沸点において差が小さく、蒸留によってエチルベンゼンを分離回収す

13

—240—

14

るのに多大のエネルギーを要することから、エチルベンゼンを分離容易な他の炭化水素に転化することが好ましく、この転化反応に際してキシレンの損失量をより小さく押さえることが望まれ、又、異性化工程の操作条件は、運転コスト等の点から温和である程好都合である。この目的のために、従来、触媒として所謂ZSM-5やモルデナイト等のゼオライトを使用していた。しかしながら、これらの触媒を使用した場合には、①エチルベンゼンの転化量を増大させるとキシレンの損失量も顕著に増大する、②エチルベンゼンの転化量を増大せしめるためには高い反応温度を必要とする、③p-キシレンの生成量が十分でない、及び④触媒であるゼオライトの結晶寸法が特定の範囲でのみ有効であったり、多成分系の金属の含有を必須とする等により触媒の製造が複雑となるために触媒価格が高価となる等の多くの欠点を有していた。

本発明者等は、上記の欠点を解決すべく鋭意検討の結果、一定範囲のバインダーレスゼオライトがC<sub>8</sub>芳香族の転化反応に特に有効であることを

見いだし本発明に到達したものである。

従って、本発明の第1の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために優れた触媒を提供することである。

本発明の第2の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として優れたバインダーレスゼオライトを提供することである。

本発明の第3の目的は、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために優れたバインダーレスゼオライト触媒を製造するためのバインダーレスゼオライトの処理方法を提供することである。

(問題を解決するための手段)

本発明の上記の諸目的は、結晶性アルミノ珪酸塩及びバインダーからなるペレット型、異形型または中空型の成型体を水熱反応処理することにより、バインダーを結晶性アルミノ珪酸塩の結晶に結晶化せしめてなるバインダーレスゼオライトであって、①該バインダーレスゼオライトが有する2次細孔が、水銀圧入法により求めた細孔半径が75~75,000Åの範囲であって、平均細孔

15

半径が1000~15,000Åの範囲にあり、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれ、細孔容積が0.2~1.0cc/gであり、且つ②バインダーレスゼオライトの結晶性アルミノ珪酸塩の交換性陽イオンの少なくとも1部がアルカリ金属以外の陽イオンによって置換されているバインダーレスゼオライト及びその製造方法によって達成された。

本発明における炭素数8の芳香族炭化水素は、異性化に供されるものであり、具体的にはエチルベンゼン及びキシレンを意味する。

本発明においては、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として、バインダーレスゼオライトを使用する。このバインダーレスゼオライトは触媒粒子とバインダーを混練して成型した従来の触媒成型物とは異なり、バインダーも結晶化して触媒として作用するのみならず、バインダーレスゼオライトの2次細孔を制御することもできるので、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として極めて有効に作用する。この場合に使用する

16

バインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩としては、特に前述のTSZ及びモルデナイトが好ましい。

本発明において、どのような2次細孔が炭素数8芳香族炭化水素類の異性化のために特に有効となるかの理論的説明はなされていないが、その細孔半径が75~75,000Åの範囲において、平均細孔半径が1,000~15,000Åの範囲にあり、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれることが好ましい。又、細孔容積は0.2cc/g~1.0cc/gであることが好ましい。

前記TSZ結晶性アルミノ珪酸塩は、常法の粉末X線回折によって得られるX線回折図形によって特徴づけられる。即ち、 $2\theta = 14.7^\circ$  ( $d = 6.03\text{\AA}$ )の回折線が単一線(Single)であること、及び $2\theta = 23^\circ$  ( $d = 3.86\text{\AA}$ )及び $2\theta = 23.3^\circ$  ( $d = 3.82\text{\AA}$ )の両回折線が明瞭に分離している点で従来提案されている結晶性ゼオライトの結晶構造と大きく異

17

—241—

18

なる。かかる特異的なX線回折図形は、合成アルミノ珪酸塩の置換陽イオンの変化、特に水素イオン型への変化、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比の変化等によっても、その格子面間隔は著しい変化を受けものではない。このようなTSZの合成法は特開昭58-45111号に記載されている。

本発明にかかるバインダーレスゼオライト触媒の製造工程の概略は次のようである。

- ①原料粉体を製造する工程
  - ②バインダー用のアルミノシリケートゲルを製造する工程。
  - ③原料粉体とバインダーを混練し成型する工程。
  - ④成型物を乾燥又は焼成する工程。
  - ⑤成型物を水熱処理する工程。
  - ⑥合成したバインダーレスゼオライトの交換性陽イオンをイオン交換する工程。
  - ⑦必要に応じ、イオン交換の過程及び／又はイオン交換の後に焼成を行う工程。
- 本発明において使用する原料粉体とは、予め合成された結晶性アルミノ珪酸塩を意味する。この

ような原料粉体として用いる予め合成された結晶性アルミノ珪酸塩としては、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩及びモルデナイトから選ばれた1種又はそれらの混合物を使用することが好ましいが、更に他の結晶性アルミノ珪酸塩例えばZSM-5を加えることもできる。

本発明において使用する上記モルデナイトは天然産のものとは区別し、合成モルデナイト或いはラージポットモルデナイトと呼ばれているものであり、その結晶は、格子定数 $a=18.13\text{\AA}$ 、 $b=20.49\text{\AA}$ 、 $c=7.52\text{\AA}$ の斜方晶系に属し、その細孔は12員酸素環から成る細孔半径 $6.7\times 7.0\text{\AA}$ のチャンネルと、8員酸素環からなる細孔半径 $2.9\times 5.7\text{\AA}$ のチャンネルを有するものである。

本発明で用いる予め合成された結晶性アルミノ珪酸塩は、未焼成の合成されたままのもので十分であり、更に完全な結晶の形でなくてもよく、単に予備結晶させただけであり、非晶質に近いX線回折図形を示すアルミノ珪酸塩を用いることもで

19

きる。特に原料粉体として小粒径の結晶性アルミノ珪酸塩を使用した場合には活性及び強度に優れたバインダーレスゼオライトを得ることができて好ましい。又、原料粉体の製造においては、ゲルの流動性を改善する目的で、例えば $NaCl$ 等の鹼化剤を添加しても良い。

TSZ結晶性アルミノ珪酸塩はシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水及びアルカリ金属の中性塩を含有する、実質的な無機反応材料からなる水性反応混合物から製造されるが、その水性反応混合物の組成は酸化物のモル比で表すと次の如くである。

$SiO_2/Al_2O_3$	10~130
$Na_2O/SiO_2$	0.01~0.5
$(Na_2O+M_2/nO)/SiO_2$	0.03~0.3
$H_2O/(Na_2O+M_2/nO)$	150~800
$X^-/SiO_2$	0.01~20

20

上式において、Mは元素周期律表の第I族及び第II族、好ましくはリチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムから選択される金属陽イオンであり、nはその金属陽イオンの原子価であり、 $X^-$ は沈殿助剤及び／又は鹼化剤の塩のイオンである。 $M_2/nO$ 及び $Na_2O$ はそれぞれ遊離の $M_2/nO$ 及び $Na_2O$ であり、一般に水酸化物及びゼオライト合成において効果を示すような極弱酸塩、例えばアルミン酸塩、珪酸塩等の形態である。又、上記の「遊離の $Na_2O$ 」は、硫酸アルミニウム、硫酸、塩酸又は硝酸等の添加により調節することができる。

上記のようにして調製した水性反応混合物を結晶が生成するまで結晶化温度に加熱維持することによりTSZ結晶性アルミノ珪酸塩を製造することが出来る。製造条件は、例えば、自己圧下約120℃〜約230℃で約10時間〜10日間維持することにより実現される。

又、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩は上記水性反応混合物の組成比の内、特に $SiO_2/Al_2O_3$

21

22

3モル比と $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比とを変化させることにより、生成する結晶性アルミノ珪酸塩の結晶粒径が変化する。即ち、水性反応混合物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に応じて $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を変化させて $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が同等になるようにした上で、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比を変化させた場合には、略同等の結晶粒径を有する結晶性アルミノ珪酸塩が生成する。これに対し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を1~15の範囲で変えることにより、約0.1~約10 $\mu$ の範囲で、所望する結晶粒径を有する結晶性アルミノ珪酸塩を製造することができる。

次に、本発明で使用する原料粉末としてのモルデナイトの製造方法について説明する。

本発明で使用するもののできるモルデナイトは前記した公知の方法により製造することができるが、好ましくはシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水及び必要に応じてアルカリ金属の中性塩を含有する、実質的な無機反応材料からなる水性反応混合物から製造される。その組成は酸化物のモル比で表すと次の如くである。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	16~35
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.05~0.5
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{M}_2/\text{nO})/\text{SiO}_2$	0.05~0.5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{M}_2/\text{nO})$	150~800

上式において、Mは元素周期律表の第I族及び第II族、好ましくはリチウム、ナトリウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムから選択される金属陽イオンであり、nはその金属陽イオンの原子価である。M<sub>2</sub>/nO及びNa<sub>2</sub>Oはそれ

23

ぞれ遊離のM<sub>2</sub>/nO及びNa<sub>2</sub>Oであり、一般に水酸化物及びゼオライト合成において効果を示すような極弱酸塩、例えばアルミン酸塩、珪酸塩等の形態である。又、上記の「遊離のNa<sub>2</sub>O」は、硫酸アルミニウム、硫酸、塩酸又は硝酸等の添加により調節することができる。

従って、上記の水性反応混合物を結晶が生成する迄結晶化温度に加熱維持することによりハイシリカモルデナイトを製造することができる。このような製造条件は、例えば、自己圧下約120℃~約230℃で約10時間~10日間維持することにより実現される。

本発明において使用するバインダーとしてのアルミノシリケートゲルは、原料粉末の前駆体である水性反応混合物を一定時間熟成後、濾別し、アルミノシリケートゲルまたは成型体が結晶化するのに可能であり、かつ適度の結晶化が起こらないような組成範囲になるまで洗浄した後、十分水切りを行ない、含水率（乾燥基準）を約65重量%から約95重量%にし、混練時に特に水分の添加

24

を必要としないように調整するのが好ましい。

上記アルミノシリケートゲルを製造するための水性反応混合物の好ましい組成は、酸化物のモル比で表すと

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 1.2$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10~100
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.01~0.20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5~150

であり、好ましくは

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 1.5$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	15~80
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0.02~0.15
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	10~130

であるが、特にモルデナイトを原料粉末として使用する場合には、上記の条件のうち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、10~60、好ましくは15~40である。ここで、Na<sub>2</sub>Oは前述の場合と同様である。

バインダー中のアルカリ量は、バインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。

25

—243—

26



つまり、アルカリ量が少ない場合は、結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりすることがあり、またアルカリ量が多い場合は、過度の結晶成長により大きな結晶を生成したり、他の好ましくない結晶相が生成したり、或いは粉化などの原因となることがあるので、特定の組成範囲にするのが好ましい。

バインダーとしてのもう一つの重要な要素は、成型されたペレットの強度付与であるが、これは、アルミノシリケートゲルの粘着性、成型性あるいは乾燥収縮力といったものに強く影響されるので、アルミノシリケートゲルの調製時には、分散性の良いコロイド状粒子にすることが好ましい。

本発明においては、必要に応じてアルカリ金属の中性塩を沈澱助剤として少量添加することができるが攪拌及び後処理等ゲルの取り扱い上問題がなければ添加しない方が好ましいこともある。

本発明において、上記の如く製造された原料粉末及びアルミノシリケートゲルを混練してペレットに成型するに際し、あらかじめ準備された原料

粉末を20～80重量%と、あらかじめ組成を調整したアルミノシリケートゲル80～20重量%とを混練して成型することにより、強度の強いペレットが得られ、これを水熱処理することにより、結晶粒子間に生ずる独特な2次細孔を有し、かつ実用に十分耐えうる強度を保持した、実質的に結晶質アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトが得られる。

上記原料粉末の混合割合が約20重量%より少ない場合、ペレットの強度は強くなる傾向にあるが、乾燥または焼成によりペレットの収縮、それに伴うクラックの発生など、安定した物性のものが得られにくいことがあり、又、原料粉末の混合割合が約80重量%より多い場合十分なペレット強度を得られないことがあり、再現性良く製造するためには、上記混合割合にすることが好ましい。

また、原料粉末の粒径が比較的小さい場合には、強度の強いペレットが得られる傾向にあり、しかも水熱処理後も、強度が維持されることが多く好ましい。一方、原料粉末の粒径が比較的大きい場

27

合には、ペレットの強度そのものは、上記のものとあまり変わらないが、水熱処理を行うことにより、強度が低下する傾向にあり好ましくない。

なお、あらかじめ準備された原料粉末とバインダーとして使用されるアルミノシリケートゲルの組成は、それぞれ異なったものを使用してもよいが、略同一にするのが、特に触媒性能の良好なバインダーレスゼオライトを得ることができて好ましい。

上記、混練したものを成型するに際し、成型助剤を使用することができる。成型助剤としては、通常の押し出し成型に用いられる公知のもので、後処理で焼失する有機系のものが好ましい。しかしながら、ペレットの最終的な強度を考えた場合には、成型助剤の添加は必要最少限とするか、あるいは添加しない方が好ましい。

なお、アルミノシリケートゲルのアルカリ量に過不足がある場合、混練前あるいは混練中に所定の値に調整するのが好ましい。

成型されたペレットは、できるだけ乾燥収縮等

28

で歪みがないような条件、例えば風乾を充分行った後、50～200℃、好ましくは100～150℃で加熱する。もし、乾燥によりペレットの強度が十分であれば焼成の必要はないが、十分でない場合や成型助剤を使用した場合には、400～700℃、好ましくは450～600℃で焼成するのが好ましい。乾燥状態及び焼成後も水熱処理することによりバインダーレスゼオライトを製造することができる。

成型体のアルカリ量は、本発明におけるバインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。即ち、アルカリ量が少ない場合、結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりする。又、結晶化させるためにアルカリ不足分を外部から添加することができるが、この場合成型体の表面からの結晶化が起りやすく、成型体の結晶化が均一に進行しないため粉化の原因になったり、更には成型体の強度低下に繋がるので好ましくない。

一方、アルカリ量が過度に多い場合、結晶化に

29

—244—

30

要する時間は短縮されるが、大きな結晶粒子に成長したりすることがあり、成型体の強度を弱めたり、又他の結晶相が生成したりして好ましくない。

さらに、本発明におけるバインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素として、水熱処理時の溶液と成型体の比（重量比）がある。

水熱反応が進行するにつれて、成型体又はバインダーの組成が、ゼオライトの組成に近くなり、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1に近づいてくる。

そこで、余った $\text{Na}_2\text{O}$ 相当分が水熱反応の進行と共に、溶液中に出てくる。そのため、成型体の組成が一定の場合、溶液の量が少なければ、溶液のアルカリ濃度は濃くなり、溶液の量が多ければ、溶液のアルカリ濃度は、相対的に薄くなる。従って、成型体の組成を上記の範囲とし、且つ、 $\text{H}_2\text{O}/$ 成型体の重量比を10以下、好ましくは、1～9の範囲にすることにより、水熱処理するに際し酸化物、特にナトリウム塩を添加しなくても容易にバインダーレスゼオライトを合成することができる。

3 1

成したりするので好ましくない。ペレットを水熱処理する際、特に攪拌の必要はないが、少なくとも系全体の均質な伝熱を図る上で攪拌するのが好ましい。

又、使用する水溶液は、ペレット自体があらかじめ結晶化可能な組成比に調整されている場合には、水のみでもよいが、結晶化の速度を早めたり時間を短縮するために酸化物を使用しても良い。特に、この選択は結晶粒子の成長程度、更にはこれが及ぼす物性、あるいは触媒性能の面から決めるのが好ましい。

ペレットは、水又は水溶液と共に密閉容器、例えば鉄製、ステンレス製あるいはテフロンで内張りしたオートクレーブに入れて自己圧のもとで結晶化させる。

このようにして得られた実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトは、水洗し、乾燥したままで後処理を行うことができるが、必要に応じて焼成することがある。

乾燥は、50～250℃好ましくは100～2

バインダーレスゼオライト触媒を合成する場合において、水熱反応に用いる固体の形状は、特に限定されるものではないが、成型のしやすさ、或いは触媒として使用する場合の使用効率の点から、特にペレット型、異形型（Polylobal）、中空円筒型（hollow tube）であることが好ましく、大きさとしては、取扱の上から、外径1.5mm程度のものが好ましい。

本発明の水熱反応は、特開昭58-45111号に開示した方法によって行うことができる。

結晶化のための条件は、結晶が生成するまで結晶化温度に加熱維持することで、特に限定されないが、例えば、温度約120℃～230℃であり、時間は約10時間～約10日間である。

好ましい結晶化の条件は、乾燥又は焼成したペレットの組成比及び水溶液とペレットの重量比などに依存するが、温度が高い程時間が短く、温度が低い程長い時間を要するのが一般的である。

しかしながら、過度に低い温度或いは過度に高い温度では、非晶質になったり望まざる結晶を生

3 2

00℃で、10分以上好ましくは30分～48時間行われる。焼成は300～700℃で10分以上好ましくは400～600℃で30分から24時間行われる。

このようにして得られた、実質的に結晶性アルミノ珪酸塩のみからなるバインダーレスゼオライトは、結晶粒子間に形成されるマクロ孔が数千Åにシャープな分布を有する上、実用に耐え得る強度を有する。

本発明にかかる実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライト触媒は、その製造方法を調節することにより、その細孔半径や細孔容積を調節することができるが、特に、水銀圧入法により測定した全細孔容積が0.2cc/g～1.0cc/gであり、細孔半径が75～75,000Åの範囲において平均細孔半径が1,000～15,000Åであって、細孔容積の25%以上が該平均細孔半径の±20%の範囲に含まれるものが好ましい。又、結晶粒子は触媒体としての強度の点から比較的小さな結晶粒子で構成

3 3

—245—

3 4

されるものが好ましい。

バインダーレスゼオライトが有する2次細孔の半径を測定する方法は必ずしも確立しているものではないが、その平均の半径は、所謂水銀圧入法によって推定することが出来る。本発明においては、この水銀圧入法で得られる全細孔容積の1/2の細孔容積累積値を示す半径を、平均細孔半径と定義するが、この細孔半径の大きさは実質的な触媒表面積に関係するばかりでなく、反応する分子及び生成した分子の拡散速度にも影響すること等、触媒活性の観点から重要である。

本発明に使用される原料粉末粒子の形状や大きさ、及び本発明によって製造したバインダーレスゼオライトの構成粒子の形状や大きさは、顕微鏡観察によって測定する。

本発明においては、原料粉末あるいは結晶粒子の大きさは、(短軸の長さ)×(長軸の長さ)をもって表示する。

原料粉末及び結晶粒子の短軸は、短軸にあたる部分の断面が、円状または、楕円状の場合は、そ

の長軸にあたる部分を測定し、又、その断面が、角状の場合は、長辺にあたる部分を測定した。

原料粉末及び結晶粒子の長軸は、長軸にあたる部分の断面の最長径または最長辺を測定した。

以上、原料粉末及び結晶粒子の形態を判断できるように少なくとも100個の、通常は200～300個の顕微鏡観察を行うことができる。

本発明においては、このようにして得られたバインダーレスゼオライトを炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として使用するために、更にイオン交換処理をする。この場合の交換イオンとしては、アンモニウムイオン、水素イオン、あるいは2価、3価金属陽イオン、例えば遷移金属イオン、希土類金属イオン等があるが、特にアンモニウムイオンが好ましい。これらのイオンでバインダーレスゼオライトを形成する結晶性アルミノ珪酸塩の陽イオンを交換することにより、本発明のバインダーレスゼオライトに固体酸性を付与することができる。

イオン交換は、公知のごとく導入すべきイオン

35

を含む水溶性液で未交換のバインダーレスゼオライトを処理することにより行われる。この場合、アンモニウムイオンと同時にアルカリ金属以外の金属の陽イオンをも導入した場合には、特に良好な結果を得ることができる。このように、アンモニウムイオンと他のイオンの同時導入の方法としては、導入したいイオンを含有する水溶性液で別々に複数回の処理をおこなってもよいが、アンモニウムイオンと他の導入したいイオンとを含有する水溶性液で1度に処理することもできる。このような処理液としては、特にアルカリ金属以外の金属からなるアンミン錯体を溶解した処理液を好ましく使用することができる。特にパラジウム及び/又は白金のアンミン錯イオンで処理した場合には、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として極めて優れた性能を示す。

本発明においては上記のイオン交換の後、又はイオン交換が複数回行われる場合には、イオン交換とイオン交換の間に、水洗及び乾燥に続き焼成処理することができる。この焼成処理により、処

36

理時に混入することのある有機物その他の不用物質を消失せしめ、触媒としての性能を向上せしめると同時に、合成されたバインダーレスゼオライトの触媒性能の再現性を良好なものとすることができる。

上記焼成は公知の方法により行うことができるが、理由は必ずしも明らかではないが、特にスチームの存在下に行って得た場合にも、炭素数8芳香族炭化水素類の異性化用触媒として良好なバインダーレスゼオライトを得ることができる。

本発明においては、更に、イオン交換以外に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム、白金、ロジウム、ルチニウム、パラジウムなどの成分を含浸操作により担持することもできる。

本発明の異性化反応の転化条件は、温度：250℃～500℃、圧力：大気圧～60kg/cm<sup>2</sup>、流量は重量空間速度(WHSV)で表して0.5～50W/H/W、水素/原料炭化水素の比：0～10モル/モルであり、更に好ましくは、温度

37

—246—

38

：300℃～430℃、圧力：大気圧～30kg/cm<sup>2</sup>、流量は重量空間速度（WHSV）で表して2～30W/H/W、水素／原料炭化水素の比：0.5～5モル／モルである。

C<sub>8</sub>芳香族炭化水素として、特にエチルベンゼンを含有する原料を使用した場合には、エチルベンゼンを従来になく高効率でキシレンに異性化せしめることができるのみならず、p-キシレン平衡到達率が高いので、特にパラキシレンの生産に有利な異性化方法を達成することができる。又、従来の触媒に比し、エチルベンゼンの除去を十分に達成することのできる条件であっても、キシレンの損失率を低く抑制することができる。

上記の特徴を有する本発明の異性化方法は、比較的温和な条件で達成することができ、特に、反応温度を従来の場合より低下させることができるので、装置設備或いは操作に要するエネルギーコストを低減させることもできる。

#### 《発明の効果》

本発明によって得られたバインダーレスゼオライトは、全体の結晶性が良好であり、バインダーが結晶化した部分は原料粉末の結晶とは、顕微鏡写真では区別が出来ない程一体となったゼオライト構造体である。又、2次細孔が一定の条件を満たすように制御されているので、実用的強度を十分に有するのみならず、エチルベンゼンを高効率で工業的に有用なキシレン及びその他の炭化水素へ転化せしめることができると同時に、キシレンを異性化せしめることができ、しかもキシレンの損失率を抑制することができるので、特にエチルベンゼンとキシレンを含有する炭化水素原料から、キシレンを選択的に回収する場合に極めて有効である。

以下本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

以下余白

39

#### 《実施例》

##### 実施例1.

##### 触媒の調製

##### 《結晶性アルミノ珪酸塩（TSZ）粉末の調製》

292.5gの純水中に12.5gのアルミン酸ソーダ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：35.7重量％、Na<sub>2</sub>O：29.1重量％）を溶解し、これを273.8gの日本工業規格第3号の水ガラス（Na<sub>2</sub>O：9.83重量％、SiO<sub>2</sub>：28.6重量％；以下3号水ガラスと略す）と純水135.7gの水ガラス溶液に添加し均一溶液とした（A液）。次に、濃塩酸（35％）83.7gと純水175.5gとで塩酸水溶液（B液）を調製した。

更に塩化ナトリウム溶液（塩化ナトリウム48.6g、純水607.4g）を調製し、攪拌しながらA液及びB液を添加し、水性反応混合物を得た。

調製した水性反応混合物をSUS製オートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において185℃で48時間加熱維持した。攪拌は300rpmで行った。

40

結晶化した固体生成物を濾過分離し、水で洗浄後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、結晶粒子の大きさを電子顕微鏡観察により測定したところ、短軸が約0.4μm、長軸が約1.7μmであった。

##### 《アルミノシリケートゲルの調製》

硫酸アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：15.4重量％）65.9g、95％硫酸33.8g、純水420gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス606g、純水306gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム水溶液（塩化ナトリウム35g、純水1200g）に添加し、攪拌しながら混合した。生成したアルミノシリケートゲルを濾過し約7gの純水で洗浄した後、水切りを行い、含水率を測定したところ、86.4重量％（乾燥基準）であった。

##### 《ペレットの調製》

以上の操作により得られたTSZ粉末75g、アルミノシリケートゲル551g及び水酸化ナト

41

42

リウム0.73gをニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ペレットを約110℃で16時間乾燥した後、一部を分取し化学分析したところ、 $\text{SiO}_2$ が85.1重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が5.62重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ が4.74重量%、900℃における灼熱減量が3.95重量%であった。酸化物の組成比(モル比)で表すと、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.39$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.7 \text{ であった。}$$

(ペレットの結晶化)

ペレットを更に600℃で約3時間仮焼した後87.5gを分取し、純水613gと共に、1ℓのSUS製オートクレーブに張り込み、181℃で64時間結晶化を行った。攪拌は回転数150rpmで行った。

降温後、ペレットをオートクレーブから抜き出し、洗浄後、乾燥し、粉末X線回折分析を行い、高純度の実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩の

回折パターンを得た。又、電子顕微鏡観察からも、結晶性物質が殆どでありアルミノシリケートゲルが結晶化したことが明らかであった。

更に、水銀圧入法で細孔分布を測定したところ平均細孔半径は2200Å、全細孔容積は0.495cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の31%が含まれることが判明した。

このペレットの乾燥後の破壊強度は1.8kg/3mmであり、十分に実用に耐え得る強度を示した。

実施例2及び3.

結晶性アルミノ珪酸塩(TSZ)粉末の調製は、濃塩酸の使用量を75.5g(実施例2の場合)及び89.1g(実施例3の場合)とした他は実施例1と同様にして調製した。

得られた固体生成物の粉末X線回折分析をしたところ、実施例2及び実施例3の何れの場合もTSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、結晶の大きさを顕微鏡観察により測定したところ、実施

43

例2では短軸が約0.7μm、長軸が約1.9μmであり、実施例3の場合には、短軸が0.2μm、長軸が約0.6μmであった。

この場合、アルミノシリケートゲル及びペレットは実施例1と同様の方法で調製した。ペレットの化学分析をしたところ次の結果が得られた。

実施例2(重量%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	灼熱減量
84.8	5.74	4.46	4.02
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28$			
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25.1$			

実施例3(重量%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	灼熱減量
85.4	5.59	4.53	3.97
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.33$			
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.0$			

ペレットの結晶化は、実施例1と同様の方法で行った。結晶化後の生成物の粉末X線回折分析を

44

行い、高純度の実質的にTSZの回折パターンを得た。又、電子顕微鏡観察でも結晶性物質が殆どであり、アルミノシリケートゲルが結晶化したことが明らかであった。

更に、水銀圧入法による細孔分布の測定及び破壊強度の測定をしたところ次の結果であった。

実施例2 実施例3

全細孔容積(cc/g)	0.652	0.346
平均細孔半径の±20%の範囲にある細孔容積(%)	25.2	34.0
平均細孔半径(Å)	7510	1240
破壊強度(kg/3mm)	1.1	3.1

実施例4.

194.8gの純水中に29.6gの硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15.4重量%)を溶解しこれに22.5gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した(A液)。一方、280:8gの3号水ガラスに142gの純水を添加し、攪拌し水ガラス溶液とした(B

45

46

B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液( $\text{NaCl}$ : 86.2g、 $\text{H}_2\text{O}$ : 556.1g)に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をSUS製オートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で40時間加熱維持した。結晶化終了後、固体生成物を濾過分離し、水で洗浄後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.91$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.8$ であり、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは短軸が約0.3 $\mu\text{m}$ 、長軸が約1.5 $\mu\text{m}$ であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル362.3g(含水率86.2重量%)をユーンダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

47

110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.550cc/gであり、平均細孔半径の $\pm 20\%$ の範囲に全体の細孔容積の28.7%が含まれること及び、平均細孔半径が1.750 $\mu\text{m}$ であることが判明した。

又、電子顕微鏡写真の観察結果から、比較的小さな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は2.5kg/3mmであり、強度的に工業的にも十分に耐え得るものであった。

以下余白

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウム59.8g、95%硫酸36.8g、純水389.6gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス561.6g、純水284.0gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム32.4g、純水1112g)に添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミノシリケートゲルを濾過し約7Lの純水で洗浄した後、十分に水切りを行い生成したものである。このアルミノシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27.3$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.08 \text{であった。}$$

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム25gと共にオートクレーブに入れ、180℃で40時間結晶化を行った。結晶化操作の終了後、ペレットを濾別し純水で洗浄後、

48

実施例5。

292.5gの純水中に9.3gのアルミン酸ソーダ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 35.7重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 29.1重量%)を溶解し、これを273.8gの3号水ガラスと純水135.7gの水ガラス溶液に添加し均一溶液とした。次に、得られた溶液を塩酸溶液(35%塩酸80.6g、純水175.5g)と共に塩化ナトリウム溶液(塩化ナトリウム48.6g、純水403.7g)に添加し、水性反応混合物を得た。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で28時間加熱維持した。

結晶化した固体生成物を濾過分離し、水で洗浄後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.94$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37.1 \text{であった。}$$

49

50

又、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは、短軸が約0.6  $\mu\text{m}$ 、長軸が約1.8  $\mu\text{m}$ であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル312.5g(含水率84.0重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウム38.6g、95%硫酸32.0g、純水330gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス476.2g、純水240.8gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム27.2g、純水942.8g)に添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミノシリケートゲルを濾過し約74の純水で洗浄した後、十分に水切りを行い作製したものである。このアルミノシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、



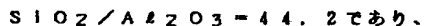
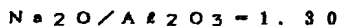
51

にも十分に耐え得るものであった。

比較例1.

194.8gの純水中に17.7gの硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15.4重量%)を溶解しこれに16.9gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した(A液)。一方、280.8gの3号水ガラスに142gの純水を添加し、攪拌し水ガラス溶液とした(B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液( $\text{NaCl}$ :86.2g、 $\text{H}_2\text{O}$ :556.1g)に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をSUS製オートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において180℃で16時間加熱維持した。結晶化終了後、固体生成物を濾過分離し、純水で洗浄後110℃で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、



53



成型したペレットを約110℃で乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット50gを分取し、純水300gと共にオート・クレーブに入れ、180℃で40時間結晶化をおこなった。結晶化操作の終了後、ペレットを逐別し純水で洗浄後、110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.570cc/gであり、平均細孔半径の $\pm 20\%$ の範囲に全体の細孔容積の27.5%が含まれること及び、平均細孔半径が4.500Åであることが判明した。

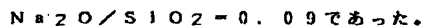
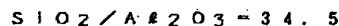
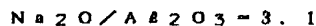
又、電子顕微鏡観察の結果から、比較的小さな結晶粒子によって構成されていることが確認された。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は1.6kg/3mmであり、強度的に工業的

52

電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは短軸が約3.5  $\mu\text{m}$ 、長軸が約10  $\mu\text{m}$ であった。

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル373.1g(含水率86.6重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは実施例5と同じ方法で調製した。このアルミノシリケートゲルの化学分析から求めた組成比(モル比)は、



成型したペレットを約110℃で乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム24gと共にオート・クレーブに入れ、180℃で20時間結晶化をおこなった。結晶化

54

操作の終了後、ペレットを識別し純水で洗浄後、 $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は $0.555\text{cc/g}$ であり、平均細孔半径の $\pm 20\%$ の範囲に全体の細孔容積の $24.1\%$ が含まれること及び、平均細孔半径が $17.000\text{\AA}$ であることが判明した。

又、電子顕微鏡写真の観察結果から、比較的大きな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は非常に弱いものであった。

#### 実施例6.

162.3gの純水中に24.9gの硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3:15.4\text{重量}\%$ )を溶解しこれに18.9gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した(A液)。一方、236.6gの3号水ガラスに118.

3gの純水を添加し、攪拌し水ガラス溶液とした(B液)。次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液( $\text{NaCl}:71.8\text{g}$ 、 $\text{H}_2\text{O}:463.4\text{g}$ )に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み昇温し、自己圧において $180^{\circ}\text{C}$ で40時間加熱維持した。結晶化終了後、固体生成物を濾過分離し、水で洗浄後 $110^{\circ}\text{C}$ で16時間乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.01$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.3 \text{であった。}$$

以上の操作により得られたTSZ粉末50gとアルミノシリケートゲル380g(含水率86.8重量%)をニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウム24.9g、95%硫酸15.4g、

55

純水162.3gの硫酸アルミニウム水溶液と、3号水ガラス236.6g、純水118.3gの水ガラス水溶液を、純水463.4g中に添加し、約30分間攪拌しながら混合した後、生成したアルミノシリケートゲルを濾過し純水で洗浄した後、十分に水切りを行ったものである。

成型したペレットを約 $110^{\circ}\text{C}$ で16時間乾燥した後、1部を分取し化学分析をした結果、ペレットの組成比(モル比)は

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.34$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 29.2 \text{であった。}$$

これを更に $600^{\circ}\text{C}$ で約3時間仮焼した。次に、仮焼後のペレット80gを分取し、純水990g、塩化ナトリウム69gと共にオートクレーブに入れ、 $180^{\circ}\text{C}$ で40時間結晶化を行った。結晶化操作の終了後、ペレットを識別し純水で洗浄後、 $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にTSZ結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

56

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は $0.524\text{cc/g}$ であり、平均細孔半径の $\pm 20\%$ の範囲に全体の細孔容積の $43\%$ が含まれること及び、平均細孔半径が $1.900\text{\AA}$ であることが判明した。

又、電子顕微鏡写真の観察結果から、比較的小きな結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は $2.8\text{kg}/3\text{mm}$ であり、強度的に工業的にも十分に耐え得るものであった。

#### 実施例7.

194.8gの純水中に38.5gの硫酸アルミニウムを溶解しこれに14.1gの濃硫酸(95重量%)を添加し、硫酸アルミニウム水溶液を調製した。これを、280.8gの3号水ガラス、698.1gの純水及び塩化ナトリウム54gを溶解した水ガラス溶液に添加し、水性反応混合物を調製した。

調製した水性反応混合物をオートクレーブに張り込み、約 $0.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度で昇温し、自己

57

58



庄において182℃で20時間加熱維持した。

生成物を濾過分離し、水で洗浄後110℃で乾燥した。この生成物の粉末X線回折分析をしたところ、TSZ及びモルデナイトの回折図形を示す結晶性アルミノ珪酸塩であった。又、化学分析から求めた組成比(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.95$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.8 \text{ であった。}$$

又、電子顕微鏡観察により測定した結晶粒子の大きさは、短軸が約0.8μm、長軸が約2μmであった。

上記の如くして得られた原料粉末50gとアルミノシリケートゲル324.7gをニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは硫酸アルミニウムを61.8gとし、95%硫酸を21.8gとした他は実施例5と同様にして調製した。このアルミノシリケートゲルの化学分析から

求めた組成(モル比)は、

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.3$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.2$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.10 \text{ であった。}$$

成型したペレットを約110℃で乾燥した後、これを更に600℃で約3時間焼成した。次に、焼成後のペレット50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム48gと共にオートクレーブに入れ、180℃で40時間結晶化をおこなった。結晶化操作の終了後、ペレットを濾別し純水で洗浄後、110℃で乾燥した。1部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトであった。

更に水銀圧入法で細孔分布を測定したところ、全細孔容積は0.482cc/gであり、平均細孔半径の±20%の範囲に全体の細孔容積の33.8%が含まれること及び、平均細孔半径が2.300Åであることが判明した。

又、電子顕微鏡観察の結果から、比較的小きな

59

結晶粒子によって構成されていることが判明した。得られたバインダーレスゼオライトの破壊強度は1.6kg/3mmであり、その強度は工業的に十分耐え得るものであった。

実施例8.

実施例1及び4で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ペレットそれぞれ40gを、5重量%の塩化アンモニウム溶液をTSZペレット1g当たり15mlずつ使用し、80℃で合計4回イオン交換処理をした(各処理時間は1.5時間であった)。次にイオン交換生成物を水洗し110℃で乾燥することにより、アンモニウム(NH<sub>4</sub>)型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩のペレットA'(実施例1のTSZを使用)及びB'(実施例4のTSZを使用)を調製した。次いで、得られたアンモニウム型TSZ、A'及びB'を各々10g分取して空气中で600℃において3時間焼成し、水素(H)型TSZを調製した。これらを以下に触媒A(実施例1のTSZを使用)及び触媒B(

60

実施例4のTSZを使用)と略す。

これらの触媒は何れもNa<sub>2</sub>Oの含有量は0.01重量%以下であった。

実施例9.

実施例8で得た触媒B'を10g分取し、1規定Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液を用いて80℃において1時間処理を行い、水洗し、乾燥後空气中で600℃において3時間焼成し、0.82重量%のNiを含有するバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩触媒を得た(以下、これを触媒Cと呼ぶ)。

実施例10.

実施例8で調製した触媒A'及びB'を各々10g分取して、白金アンミン錯イオン(例えばPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>)を含む水溶液に約70℃で約20時間浸漬し、次いでペレットを分離して水で洗浄し、110℃で乾燥後空气中で600℃において3時間焼成して白金-水素型TSZ触媒を調製した。以下、これを触媒D(実施例1のTSZを使用)及び触媒E(実施例4の触媒を使用)

61

62

と略す。

触媒D及びEの白金含有量はそれぞれ0.54重量%及び0.51重量%であった。

実施例11.

実施例2、3及び5、比較例1で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ペレットそれぞれ40gを実施例8と同じ方法でイオン交換処理し、アンモニウム型TSZを調製した。次いで、これをそれぞれ10g分取して実施例10と同じ方法で白金(Pt)-水素(H)型TSZ触媒を調製した。以下これらを触媒F(実施例2のTSZを使用、触媒G(実施例3のTSZを使用)、触媒H(実施例5のTSZを使用)及び触媒I(比較例1のTSZを使用)と略す。得られた触媒F、G、H及びIの白金含有量はそれぞれ0.61、0.55、0.49及び0.58重量%であった。

実施例12.

実施例6で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ペレット40g

を実施例8と同じ方法でイオン交換処理し、アンモニウム型TSZを調製した。この10gを分取して実施例10と同じ方法で白金-水素型TSZ触媒を調製した(以下、触媒K-1と略す)。

本例のアンモニウム型TSZ10gを空气中で600℃において3時間焼成して水素型となした後、実施例10と同じ方法で白金含有型のTSZ触媒を調製した(以下これを触媒K-2と略す)。

本例のアンモニウム型TSZ10gを大気圧下、100%水蒸気を用い500℃で約16時間の処理をした後、実施例10と同じ方法で白金含有型のTSZ触媒を調製した(以下これを触媒K-3と略す)。

触媒K-1の調製において、白金アンミン錯イオン水溶液に浸漬後、空气中で600℃において3時間焼成する代わりに、大気圧下で100%水蒸気を用いて500℃で約16時間の処理をした他は触媒K-1の場合と同様にして触媒K-4を調製した。

実施例13.

63

実施例6で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ペレット10gを白金アンミン錯イオンを含む水溶液を用いて、実施例10の場合と同じ方法で処理した。次いで塩化アンモニウム水溶液を用いて実施例8と同じ方法で処理した後、空气中で600℃において3時間焼成してTSZ触媒を調製した(以下これを触媒K-5と略す)。

実施例14.

実施例6で得られたナトリウム型のバインダーレスTSZ結晶性アルミノ珪酸塩ペレット10gをアンモニウムイオン及び白金アンミン錯イオンを含む水溶液100ml(塩化アンモニウムとして4.0g、白金として0.1gをそれぞれ含有する)に室温で約24時間浸漬し、次いでペレットを分離して水で洗浄し、110℃で乾燥後、空气中で600℃において3時間焼成して触媒を調製した(以下これを触媒K-6と略す)。

実施例15.

白金アンミン錯イオンの代わりにパラジウム(Pd)

64

d)錯イオン(例えばPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>)を使用したこと以外は実施例14の場合と同様にして、パラジウムを含有する触媒を調製した(以下、これを触媒K-7と略す)。

実施例16.

実施例7で得られたナトリウム型のバインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩ペレットを用いて、実施例11に記載したと同様の方法で白金-水素型の触媒を調製した。以下これを触媒Jと略す。

実施例17.

前記実施例で調製した本発明の触媒A、B、C、D、E、F、G、H、J及び比較例の触媒Iについて、固定床流通式反応装置を用い下記の第1表に記載の組成をもつエチルベンゼンとキシレンを含む原料液を供給して、反応活性を試験した。試験の反応条件は温度320℃、圧力7kg/cm<sup>2</sup>計器圧、重量空間速度(WHSV)6.5W/H/W、原料液に対する水素の比(H<sub>2</sub>/HC)は3.3モル/モルであった。各試験の結果を下記の第1表、第2表及び第3表に示した。

65

66

触 媒 (調製されたゼオライト) 生成物組成		第 1 表		
		A (実施例 1)	B (実施例 4)	C (実施例 4)
原 料 (重量%)				
NA		1. 2 4	1. 4 1	0. 8 7
B		2. 5 7	2. 7 0	1. 1 1
T	0. 7 9	5. 1 1	5. 2 5	1. 2 6
BB	1 8. 4 6	1 0. 4 0	9. 4 6	1 5. 1 0
p-X	1 0. 6 6	1 8. 0 2	1 8. 4 0	1 9. 7 6
m-X	5 6. 8 2	4 1. 9 2	4 1. 4 9	4 3. 7 8
o-X	1 3. 2 7	1 5. 7 5	1 5. 9 1	1 6. 5 2
ET		1. 6 7	1. 7 6	0. 2 9
TMB		0. 8 4	1. 0 1	0. 2 0
DEB		1. 0 9	1. 3 0	0. 6 1
EX		1. 4 7	1. 4 0	0. 5 4
AlO <sup>+</sup>		0	0	0
p-X平衡到達率 (%)		9 9. 3	1 0 3. 7	1 0 7. 3
キシレン損失率 (%)		6. 1 6	6. 1 3	0. 8 5
EB転化率 (%)		4 3. 7	4 8. 7	1 8. 3
芳香族収率 (%)		9 9. 6	9 9. 4	9 9. 4

67

触 媒 (調製されたゼオライト)		第 2 表		
		D	E	F
生成物組成	原 料	(実施例 1)	(実施例 4)	(実施例 2)
(重量%)				
NA		4. 8 2	4. 0 7	4. 6 5
B		3. 1 4	4. 2 7	2. 0 5
T	0. 7 9	3. 7 1	3. 5 7	3. 0 7
EB	18. 4 6	9. 7 3	8. 5 3	10. 7 8
p-X	10. 6 6	18. 5 0	18. 5 2	18. 4 0
m-X	56. 8 2	42. 2 4	42. 3 6	43. 6 8
o-X	13. 2 7	15. 9 3	16. 1 4	15. 2 7
ET		0. 8 5	0. 9 4	0. 9 6
TMB		0. 7 7	0. 8 0	0. 7 6
DEB		0. 5 2	0. 3 5	0. 5 2
EX		0. 2 4	0. 5 1	0. 1 7
AlO+		0	0	0
p-X平衡到達率(%)		102. 3	101. 7	99. 3
キシレン損失率(%)		5. 0 5	4. 6 2	4. 2 1
EB転化率(%)		47. 3	53. 8	41. 6
芳香族収率(%)		96. 8	97. 5	96. 6

68

融 媒 (調製されたゼオライト) 成物組成 (重量%)	第 3 表			
	G (実施例3)	H (実施例5)	I (比較例1)	J (実施例7)
原 料				
NA	5.30	4.55	3.34	3.10
B	3.71	2.40	1.51	2.71
T	0.79	3.39	2.46	3.92
EB	18.46	10.21	12.80	10.66
p-X	10.66	18.44	17.82	18.73
m-X	56.82	43.63	45.89	41.88
o-X	13.27	15.34	14.88	15.89
ET	0.57	1.01	0.58	0.97
TMB	1.22	0.70	0.45	0.89
DEB	0.48	0.56	0.40	0.73
EX	0.64	0.14	0.11	0.59
AlO+	0	0	0	0
p-X平衡到達率(%)	110.5	99.5	88.8	105.7
キシレン損失率(%)	5.08	4.14	2.67	5.27
EB転化率(%)	53.9	44.7	30.7	42.3
芳香族収率(%)	96.4	96.8	97.7	97.4

69

尚、表中に用いている種々の略号及び率はそれぞれ下記の意味する。

- NA : 炭素数1から9の非芳香族炭化水素  
 B : ベンゼン  
 T : トルエン  
 EB : エチルベンゼン  
 p-X : パラキシレン  
 m-X : メタキシレン  
 o-X : オルトキシレン  
 ET : エチルトルエン  
 TMB : トリメチルベンゼン  
 DEB : ジエチルベンゼン  
 EX : エチルキシレン  
 AlO+ : DEB及びEXを除く炭素数10以上の芳香族炭化水素

又、

$$p-X \text{ 平衡到達率} (\%) = \frac{(P-X)_P - (P-X)_E}{(P-X)_E - (P-X)_P} \times 100$$

$$\text{キシレン損失率} (\%) = \frac{(X)_P - (X)_F}{(X)_P} \times 100$$

$$\text{EB転化率} (\%) = \frac{(EB)_P - (EB)_F}{(EB)_P} \times 100$$

$$\text{芳香族収率} (\%) = \frac{(AR)_P}{(AR)_F} \times 100$$

$(p-X)_P$  : 原料液におけるキシレン3異性体中の  
p-X濃度

$(p-X)_P$  : 生成物におけるキシレン3異性体中の  
p-X濃度

$(p-X)_E$  : 反応温度におけるキシレン3異性体中の  
p-X平衡濃度

$(X)_P$  : 原料液中のキシレン3異性体の濃度

$(X)_P$  : 生成物中のキシレン3異性体の濃度

$(EB)_P$  : 原料液中のEBの濃度

70

71

(EB)<sub>P</sub> : 生成物中のEBの濃度

(AR)<sub>P</sub> : 原料液の芳香族炭化水素の全モル数 (モル)

(AR)<sub>P</sub> : 生成物の芳香族炭化水素の全モル数 (モル)

但し、濃度はすべて重量%である。

これらの結果から、実施例1～5および実施例7で調製したバインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩から成る各触媒はキシレン異性化活性、エチルベンゼン転化活性に優れていることが実証された。

実施例18.

実施例12～15で調製した触媒K-1～K-7について、固定床流通反応装置を用い、反応活性を試験した。使用した原料液の組成は、トルエン0.94重量%、エチルベンゼン15.06重量%、パラキシレン11.49重量%、メタキシレン59.36重量%及びオルトキシレン13.15重量%であった。反応条件は圧力：7 kg/cm<sup>2</sup> G、WHSVは15 W/H/W及び原料液に対する水素の比(H<sub>2</sub>/HC)は2.0 (モル/モル)のように一定として、エチルベンゼン(EB)転化率が50%近辺になるように反応の温度を変化させて試験をした。

72

第5表

触媒	K-5	K-6	K-7
反応温度 (°C)	328	330	333
EB転化率 (%)	50.1	50.4	52.9
キシレン損失率 (%)	2.03	2.02	2.46
P-X平衡到達率 (%)	102	103	101
芳香族収率 (%)	98.7	98.9	99.0

74

特開明61-74647(20)

第4表

触媒	K-1	K-2	K-3	K-4
反応温度 (°C)	323	325	355	370
EB転化率 (%)	48.9	48.6	51.2	47.9
キシレン損失率 (%)	1.64	1.62	1.96	1.56
P-X平衡到達率 (%)	106	106	102	101
芳香族収率 (%)	98.9	99.1	98.8	98.9

73

EB転化率が約50%であるときの結果は第4表及び第5表に示されている通りであり、これらの結果から、本発明の何れの調製法による触媒も比較的低い反応温度でエチルベンゼンを転化すると共に、キシレン損失の少ないもて、キシレンの異性化を十分に達成することが出来ることが実証された。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 輝



75